

* NOTICES *

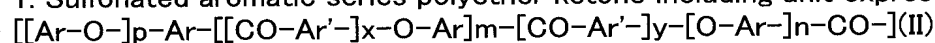
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. Sulfonated aromatic series polyether ketone including unit expressed with following type (II).



(1% thru/or 100% of O-phenylene-CO unit is permuted by the SO3M set among the formula, a non-sulfonating [sulfonation and] O-phenylene-O unit may be desired sequence relatively at a non-sulfonating [sulfonation and] O-phenylene-CO unit and a list, and it is:.)

Ar, Ar', and Mx, n, m, y and p are defined as follows. : Ar is the phenylene ring of Para and/or meta-association.;

Ar' is a phenylene unit, a naphthylene unit, a biphenylene unit, the Anh Tori Wren unit, or the aromatic series unit of other bivalence.;

x, and n and m are mutually-independent, and each is 0 or 1.;

y is 0, 1, 2, or 3.;

p is 1, 2, 3, or 4, and is in; list. M is one or the element beyond it chosen from the following group, taking ionic valency into consideration, is :H⁺, NR₄⁺ (it is a R=H or C1-C4-alkyl group), or a metal, and is alkali metal, alkaline earth metal, or the metal of the 8th subgroup preferably.

2. Sulfonated aromatic series polyether ketone including unit of formula (III) according to claim 1.

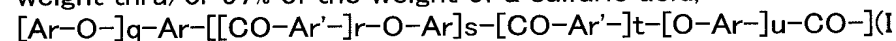
3. Sulfonated aromatic series polyether ketone including unit of formula (IV) according to claim 1.

4. Sulfonated aromatic series polyether ketone including unit of formula (V) according to claim 1.

5. Sulfonated aromatic series polyether ketone including at least two units of formula (II), (III), (IV), (V), or (VI) according to claim 1.

6. It is Approach of Preparing Sulfonated Polyether Ketone. In Said Polyether Ketone, 1% thru/or 100% of O-Phenylene-CO Unit is Permuted by SO3M Set.;

Process which dissolves the polyether ketone shown by the following formula (I) in 94 % of the weight thru/or 97% of the weight of a sulfuric acid;



(The inside of a formula, Ar, Ar', and : Ar by which q, r, s, t, and u are defined as follows are the phenylene rings of Para and/or meta-association, and is:.)

Ar' is a phenylene unit, a naphthylene unit, a biphenylene unit, the Anh Tori Wren unit, or the aromatic series unit of other bivalence.;

r, u, and s are mutually-independent, and are 0 or 1.;

t is 0, 1, 2, or 3, and is in; list. q is 0, 1, 2, 3, or 4.

Process which adds a sulfonation agent at suitable temperature to the obtained solution;

In the process and; list which carry out after treatment immediately after attaining whenever [desirable sulfonation / of an O-phenylene-CO unit] How to consist of a process which changes a sulfonic group into the gestalt of the salt as occasion demands.

7. Approach according to claim 6 of being range whose melting temperatures are 10 degrees C

thru/or 80 degrees C.

8. Approach of claim 6 thru/or one or more publications of seven which is range whose sulfonation temperature is 10 degrees C thru/or 100 degrees C.

9. Approach of claim 6 thru/or one or more publications of eight whose temperature of solution after sulfonation agent addition is at least 30 degrees C.

10. The approach of claim 6 thru/or one or more publications of nine whose used sulfonation agents are the mixture of a sulfuric acid, an oleum, oleum, a chlorosulfonic acid, a sulfur trioxide, or this compound.

11. The approach of claim 6 thru/or one or more publications of ten to which sulfuric-acid concentration adds oleum to the polyether ketone dissolved in the sulfuric acid until 98 % of the weight thru/or 100 % of the weight, or oleum concentration becomes 0.01% thru/or 15% of the weight by SO₃ weight concentration.

12. The approach of claim 6 thru/or one or more publications of 11 whose Ar' is a phenylene group.

13. The approach of claim 6 thru/or one or more publications of 11 using the aromatic series polyether ketone which is the copolymer compounded from at least two different units among a formula (II), (III), (IV), (V), and (VI).

14. The approach of claim 6 thru/or one or more publications of 11 by which the mixture of a different aromatic series polyether ketone is used, and at least one of said the aromatic series polyether ketones is compounded from the unit of a formula (III), (IV), (V), or (VI).

15. The approach of claim 6 thru/or one or more publications of 14 using the aromatic series polyether ketone whose non-sulfonating unit is a CO-phenylene-CO unit.

16. The approach according to claim 6 which the polyether ketone of a formula (III) is dissolved in 95 % of the weight thru/or 97% of the weight of a sulfuric acid below 80 degrees C, and is sulfonated at 10 degrees C thru/or 80 degrees C in 95 % of the weight thru/or 99% of the weight of a sulfuric acid.

17. The approach according to claim 6 which the polyether ketone of a formula (IV) is dissolved in 95 % of the weight thru/or 97% of the weight of a sulfuric acid below 80 degrees C, and is sulfonated at 30 degrees C thru/or 90 degrees C in 95 % of the weight thru/or 97% of the weight of a sulfuric acid.

18. The approach according to claim 6 which the polyether ketone of a formula (V) is dissolved in 95 % of the weight thru/or 97% of the weight of a sulfuric acid below 80 degrees C, and is sulfonated at 50 degrees C thru/or 100 degrees C in 95 % of the weight thru/or 97% of the weight of a sulfuric acid.

19. It is Approach of Preparing Sulfonated Polyether Ketone. Process Which Dissolves Polyether Ketone in 94 % of the Weight thru/or 97% of the Weight of Sulfuric Acid;

In the process and; list which sulfonate a polyether ketone in a sulfuric acid, an oleum, oleum, a chlorosulfonic acid, or those mixture It consists of a process which carries out after treatment of the reaction mixture immediately after attaining whenever [desirable sulfonation]. Approach by which 1% thru/or 100% of O-phenylene-CO unit is permuted by SO₃M set.

20. The polymer electrolytic solution containing the aromatic series polyether ketone by which claim 1 thru/or one or more publications of five were sulfonated.

21. The polymer electrolytic solution according to claim 20 which contains the polyether ketone of a formula (II), (III), (IV), (V), and/or (VI) at least 1% of the weight.

22. The polymer electrolytic solution according to claim 20 which contains an aprotic polar solvent as a major component.

23. The polymer electrolytic solution according to claim 20 which contains a small amount of assistant further if required for sulfonation or a non-sulfonating polymer list.

24. Claim 20 for manufacturing the unsymmetrical film thru/or the activity of the polymer electrolytic solution of one or more publications of 23.

25. Claim 20 for manufacturing a coherent film thru/or the activity of the polymer electrolytic

solution of one or more publications of 23.

26. Claim 20 for establishing contact especially strong between the front faces of two polymer electrolytes thru/or activity of the polymer electrolytic solution of one or more publications of 23.

27. Claim 20 for obtaining porosity or a coarse front face, after contacting a solution to a precipitant thru/or the activity of the polymer electrolytic solution of one or more publications of 23.

28. Claim 1 for manufacturing a polymer film, in order to prepare the polymer electrolytic solution thru/or the activity of the polymer of one or more publications of five.

29. For example, the activity of the polymer of claim 1 thru/or 5, and/or one or more publications of 28 in an electrochemical cell, such as a fuel cell or a cell.

30. The film which has the thickness containing claim 1 thru/or the polymer electrolyte of one or more publications of five of 5 micrometers thru/or 1mm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

The sulfonated polyether ketone, its preparation approach, and its activity as film manufacture This invention relates to the activity of the preparation approach of the polymer electrolyte which consists of a sulfonated aromatic series polyether ketone, and this polymer electrolyte, the activity of this polymer electrolyte, the solution of the polymer electrolyte concerning a list, and this solution.

The sulfonated polyether ketone constitutes a cation exchanger. This polyether ketone is useful in an ultrafiltration, demineralization, and clearance of a microorganism as film matter, and this polyether ketone is because even it of the bottom of existence of water is structurally stable in many cases. The sulfonated polyether ketones are a proton and the cation conduction matter, and are useful as a component of electrodialysis or an electrochemical cell.

A start raw material is an aromatic series polyether ketone shown by the following formula (I).

$[[Ar-O-]_q-Ar-[[CO-Ar'-]_r-O-Ar]_s-[CO-Ar'-]_t-[O-Ar-]_u-CO-]$ (I)

(The inside of a formula and Ar are the phenylene rings of Para and/or meta-association, and are;.)

Ar' is a phenylene unit, a naphthylene unit, a biphenylene unit, the Anh Tori Wren unit, or the aromatic series unit of other bivalence.;

r, u, and s are mutually-independent, and each is 0 or 1.;

t is 0, 1, 2, or 3, and is in; list. q is 0, 1, 2, 3, or 4.

The polymer which are q= 1, r= 0, s= 1, t= 0, and u= 0 is BIKUTO lek.

ス® (Victrex®) という商標で商業的に入手可能である。 q = 1、 r = 0、 s

= The polymer which are 0, t= 0, and u= 0 is similarly manufactured as Victrex. q= 1, r= 0, s= 0, t= 2, and u= 1 -- it is -- and [furthermore,]

Ar が 1、 4-フェニレンであるポリマーはウルトラペック® (Ultrapec®) と

It is commercially available with the trademark to say.

A polyether ketone can come to hand easily. A polyether ketone is fundamentally compounded by the electrophilicity-Friedel-crafts polycondensation reaction, and suitable aromatic series diacid halide and the aromatic series ether react in this reaction. This possibility is United States patent 3rd. 065 No. 205, GB-971 277 United States patent 3rd 441 No. 538, GB-1 387 It is indicated by 303 and WO 84-03891, and the list a paper, Iwakura, Y., Uno, K. and Taniguchi, T.J., Polym.Sci., Pat.A-1, and 6 and 3345 (1968). In addition, an ether ketone can be obtained by the nucleophilicity-aromatic substitution reaction. Therefore, for example, :R.A.Glending to which suitable aromatic series screw diol reacts with an aromatic series screw halo ketone as indicated below, A.G.Farnham, W.F

Hall, R.N.Johnson and C.N.Merriam, J.Polym.Sci.A1, 5 and 2375, (1967) GB-1 177 183 GB-1 141 421 EP-0 001 879 U.S. Pat. No. 4 108 837 U.S. Pat. No. 4 175 175, T.E.Attwood, A.B.Newton,

J.B.Rose, Br

Polym.Journ.,4,391,

(1972);T.E.Attwood,P.C.Dawson,J.L.Freeman,L.R.J.Hoy,J.B.Rose,P.A.Staniland,Polymer,22,1096,
(1981).

Preparation of a polyether ketone by which said a part of polyether ketone origins were sulfonated is EP-A-008. 895 EP-A -041 780 and EP-A -575 It is indicated by 807.

EP-A-008 According to 895, the polymer sulfonated is suspended in 98% of the weight of a sulfuric acid at a room temperature. A dissolution process and sulfonation take place simultaneously and a solution with high viscosity is given gradually. This solution is concentration as it is, or is diluted with the same temperature with the sulfuric acid of the same concentration. A reaction advances very slowly. ***** [before ten weeks pass], it is sulfonated only 90% of the phenylene unit which can be sulfonated. In the used polyether ketone, the ratio of the number of ether bridge formation and CO bridge formation is 2:1 about. EP-A -008 According to 895, only an O-phenylene-O unit is sulfonated under the aforementioned conditions.

EP-A-041 According to the approach of 780, the aromatic series polyether ketone which constitutes a copolymer is sulfonated at an elevated temperature. Some monomeric units (A) can be sulfonated and another monomeric unit (B) is not sulfonated. Therefore, whenever [sulfonation] is controllable by the ratio of A/B. However, in here, a reaction condition does not change in a dissolution process and after that. A corresponding homopolymer (A) is superfluously sulfonated under the aforementioned condition, and, so, gives a meltable compound to water. In this case, since sulfonation just takes place in the dissolution process of a polymer, it is difficult to control whenever [sulfonation] and to obtain a low sulfonation product. EP-A -041 According to the approach of 780, under the aforementioned conditions, only an O-phenylene-O unit is sulfonated similarly.

EP-A-575 In the case of an approach given in 807, the polymer sulfonated is dissolved in the sulfuric acid of concentration at a room temperature 94 % of the weight thru/or 97% of the weight. Partial sulfonation of a dissolution process and a polymer takes place simultaneously, and gives a viscous solution gradually.

A sulfonation agent is added until sulfuric-acid concentration becomes 98 % of the weight thru/or 99.9% of the weight. It is maintained, and after treatment of it is continuously carried out until a solution reaches whenever [desirable sulfonation].

Under these conditions, only an O-phenylene-O unit is sulfonated and an O-phenylene-CO unit does not continue not receiving an attack. It is restricted to one of four equivalent locations of the phenylene ring which this is checked by Daoust and others (Polymer, Vol.35(25), 5491-5497 (1994)), and the sulfonation process is restricted to one sulfonic group per repeat unit, and is surrounded per two ether. Since other two phenylene rings are dramatically inactivated by the nearby ketone unit according to Daoust, sulfonation does not take place here.

In sulfonation of the polyether ketone using a chlorosulfonic acid or SO₃/triethyl phosphate complex, bridge formation of most amount and disassembly of a polymer principal chain are observed (Marvel et al., Journal of Polymer Science, Polymer Chem.Edition, vol.23, 2205-2223 (1985) and Bishop et al., Macromolecules, vol.18, 86-93 (1985)).

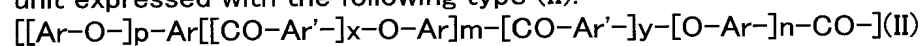
or [that only the O-phenylene-O unit of the used polyether ketone is sulfonated in the approach of the advanced technology, and an O-phenylene-CO unit and a CO-phenylene-CO unit are not sulfonated at all] -- or when little deer sulfonation is not carried out dramatically or severer conditions are used, destruction of bridge formation or a polymer principal chain takes place. The polymer without an O-phenylene-O unit cannot sulfonate any extent. When a comparatively severe reaction condition is used, even if the product obtained is insoluble to a common solvent, it so cannot use it as a solution, and processing processing cannot be further carried out or it is made, it is accompanied by remarkable difficulty.

According to the advanced technology, it is not expectable that the O-phenylene-CO unit in a

polyether ketone is sulfonated. Expectation that similarly the sulfonated corresponding product dissolves in a common solvent from the advanced technology cannot be performed. In the advanced technology, it is considered impossible to attain quiet sulfonation of the next phenylene ring of the keto radical in a polyether ketone immediately, without disassembly of bridge formation or a polymer principal chain taking place.

The object of this invention is obtaining the sulfonated new polyether ketone offering the approach of the sulfonation which the polyether ketone of a formula (I) is quiet and can be controlled that so sulfonation not only of an O-phenylene-O unit but an O-phenylene-CO unit is attained, and by doing so. The further object is preparing the solution of this polymer. Although it is having become clear now at the surprising thing, the polymer of this invention can fully be sulfonated, where not only an O-phenylene-O unit but an O-phenylene-CO unit is controlled, and if the obtained product is sulfonated to some extent above, it will become meltable. the polymer which consists of only O-phenylene-CO units -- it is even -- it is set as the object of sulfonation.

Therefore, this invention offers the sulfonated aromatic series polyether ketone including the unit expressed with the following type (II).



(1% thru/or 100% of O-phenylene-CO unit is permuted by the SO₃M set among the formula.) In a non-sulfonating [sulfonation and] O-phenylene-CO unit and a list, a non-sulfonating [sulfonation and] O-phenylene-O unit You may be desired sequence relatively. Ar, Ar', and Mx, n, m, y and p are defined as follows again. : Ar is the phenylene ring of Para and/or meta-association.;

Ar' is a phenylene unit, a naphthylene unit, a biphenylene unit, the Anh Tori Wren unit, or the aromatic series unit of other bivalence.;

x, and n and m are mutually-independent, and each is 0 or 1.;

y is 0, 1, 2, or 3.;

p is 1, 2, 3, or 4, and is in; list. Taking ionic valency into consideration, M is one or the element beyond it chosen from the following group, and is :H⁺ and NR₄⁺ (it is a R=H or C1-C4-alkyl group.).

Or it is alkali metal, alkaline earth metal, or the metal of the 8th subgroup, and they are H⁺, NR₄⁺, Na, K, calcium, Mg and Fe, or Pt preferably.

This invention offers similarly the preparation approach including the unit of a formula (II) of a polyether ketone that the above was sulfonated, and the preparation approach of the polymer electrolytic solution containing this polymer, and provides a list also with the activity of this polymer electrolytic solution.

By using the approach by this invention, it is possible even in an O-phenylene-CO unit to sulfonate the aromatic series polyether ketone which has the unit of a formula (I).

When the published reference is followed, it turns out that sulfonation takes place preferentially per O-phenylene-[of a polyether ketone] O. To a surprising thing, according to the approach of this invention, it turns out that the O-phenylene-CO unit of a remarkable rate is sulfonated similarly, and whenever [sulfonation] is comparatively high.

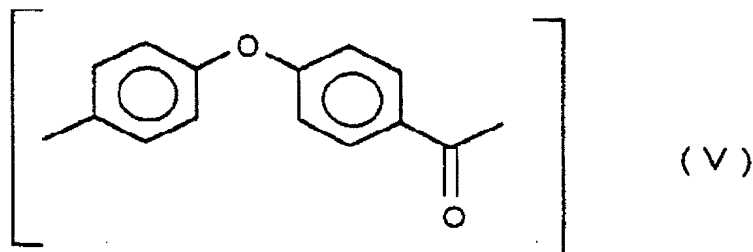
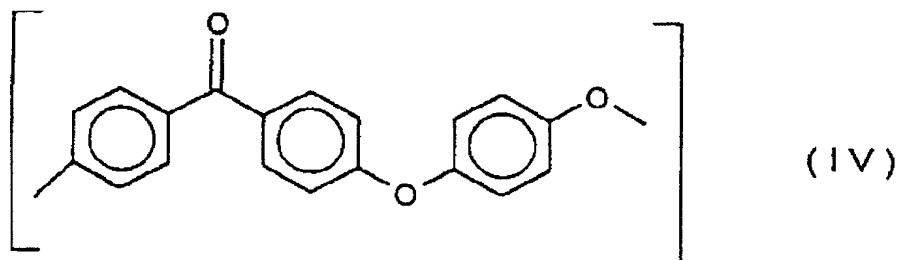
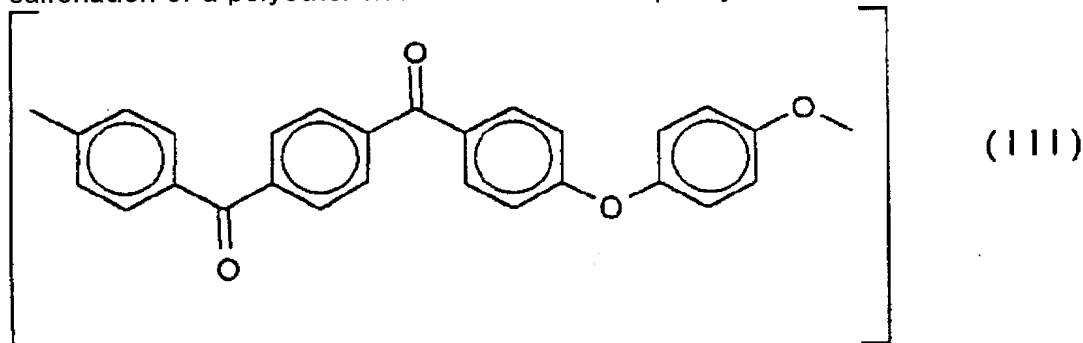
The approach of this invention includes the after treatment of addition of the sulfonation agent to the solution with which it was obtained until the dissolution of an aromatic series polyether ketone to the sulfuric acid of 94 % of the weight thru/or 98-% of the weight concentration and the concentration of a sulfuric acid became 98 % of the weight thru/or 100% of the weight, or until the concentration of oleum became 0.01% thru/or 15% in the weight of SO₃, establishment of suitable reaction temperature, and the reaction mixture immediately after becoming whenever [desirable sulfonation].

or [that an aromatic series polyether ketone can be considerably controlled under desirable quiet conditions (i.e., sulfonation)] -- or it dissolves in a sulfuric acid under the conditions which do not happen yet.

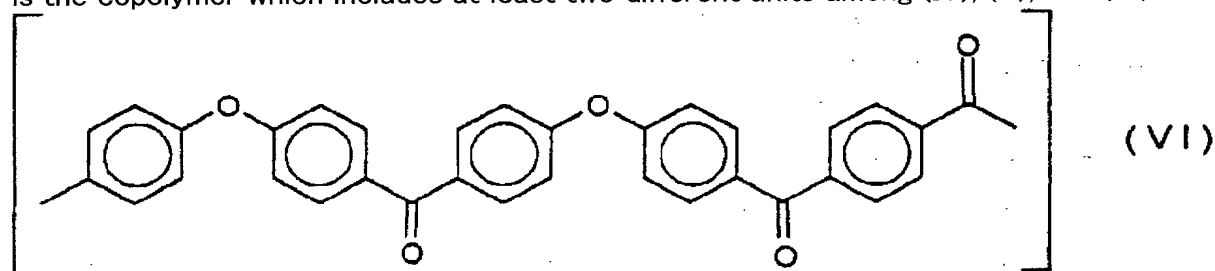
The concentration of the sulfuric acid used for the dissolution is 94 % of the weight thru/or 97-% of the weight concentration preferably. The melting temperature chosen is as low as possible, in order to avoid the sulfonation reaction in this phase substantially. Generally, the range of a melting temperature is 10 degrees C thru/or 80 degrees C, the range of it is 20 degrees C thru/or 80 degrees C especially, and the range of it is 30 degrees C thru/or 60 degrees C preferably.

Ar and Ar' which is all the bivalence aromatic series radicals of the polymer sulfonated -- especially -- phenylene -- it is 1 and 4-phenylene preferably.

It is desirable to use the homopolymer of a formula (III), (IV), and (V), and the polyether ketone of this invention obtained by this contains what is the unit which consists of these formulas and was sulfonated. The sulfonation process indicated under the controlled condition enables sulfonation of a polyether ketone even in an O-phenylene-CO unit.



The polyether ketone sulfonated in still more desirable operation aspect is a formula (II) (III). It is the copolymer which includes at least two different units among (IV), (V), and (VI).



About the homopolymer of a formula (III), after 5h passed after the dissolution process 80 degrees C or less at the room temperature in [95 % of the weight thru/or 97% of the weight of] a sulfuric acid, whenever [smaller than 14 mol% sulfonation] was observed on one repeat unit criteria.

About the homopolymer of a formula (IV), after 24h passed after the dissolution process 80 degrees C or less at the room temperature in [95 % of the weight thru/or 97% of the weight of] a sulfuric acid, subsequently with the sulfonation temperature of the range of 30 degrees C thru/or 90 degrees C, whenever [about 25 mol sulfonation /% of] was observed on one repeat unit criteria.

About the homopolymer of a formula (V), after 24h passed after the dissolution process 80 degrees C or less at the room temperature in [95 % of the weight thru/or 97% of the weight of] a sulfuric acid, whenever [about 12 mol sulfonation /% of] was observed on one repeat unit criteria.

Whenever [sulfonation] is one repeat unit criteria, and desirable dissolution conditions become less than [35mol%]. Sulfonation of a principal chain is enough controlled between dissolution processes. By examination, it became clear that decomposition does not take place between dissolution processes.

As a sulfonation agent used in order to make sulfuric-acid concentration increase, and in order to perform sulfonation, it is desirable to use a sulfuric acid, an oleum, oleum, a chlorosulfonic acid, and a sulfur trioxide.

The behavior of sulfonation of a polyether ketone changes as the function of the ratio of an O-phenylene-O unit, an O-phenylene-CO unit, and a CO-phenylene-CO unit, and a number of functions with which said unit in a polymer principal chain continues. Direct effectiveness has change of the charge of a phenylene ring in the behavior of the sulfonation. However, side reaction also determines how many disassembly [the bridge formation whose concentration / of the influenced combination-sulfuric acid of; reaction parameter /, reaction temperature, and reaction duration time - minds / how many O-phenylene-CO units / an O-phenylene-O unit and / are sulfonated and / a sulfone radical, or] of a principal chain take place by change of the charge of a phenylene ring.

Therefore, in each polyether ketone, probably, the ideal reaction parameters for making crosslinking reaction and disassembly of a principal chain into min differ, while acquiring the O-phenylene-O unit sulfonated by the high ratio. The description of the approach of this invention is ensuring very advantageous progress of a sulfonation reaction by choosing the combination of the most suitable parameter.

As a general principle, the aromatic series structure which was rich in the electron is sulfonated preferentially.

When a different reaction site in sulfonation can be used (i.e., when a start raw material polymer has various aromatic series structures where electron density differs), it especially depends for the selectivity of a reaction site on each reaction parameter (time amount, temperature, concentration of an acid).

In order to obtain whenever [desirable sulfonation] in an O-phenylene-CO unit, different selectivity depending on the structure of a start raw material polymer is desirable. So, depending on the structure of a start raw material polymer, especially the combination from which a reaction parameter differs is liked.

So, a polyether ketone is subdivided according to the electronic state of the aromatic series structure.

The O-phenylene-O unit is more rich in the electron, so, can be easily sulfonated from an O-phenylene-CO unit, and can sulfonate an O-phenylene-CO unit shortly more easily than a CO-phenylene-CO unit. Measurement of the sulfonation ability (S) of a polyether ketone It is shown by $S=4 EE+EK-KK$ and is among a formula. S is a sulfonation ability parameter.;

EE is the percentage of the O-phenylene-O unit in the aromatic series structure of a polymer.;

EK is the percentage of the O-phenylene-CO unit in the aromatic series structure of a polymer.;

It is the percentage of the CO-phenylene-CO unit in KK ** and the aromatic series structure of a polymer.

Because of it : It is $EE+EK+KK=100\%$.

A ratio V must be taken into consideration in case a desirable combination of a reaction parameter is chosen. : $V=EE/EK$ Generally the following can be assumed. : If the value of 1.V becomes larger, in order to acquire the O-phenylene-CO unit sulfonated by the high ratio, a severer reaction condition is needed.;

2. time amount longer [if the sulfonation ability S becomes smaller] in order to obtain whenever [desirable sulfonation] -- and -- or; list for which a severer reaction condition is needed If 3. reaction condition becomes severer and reaction time becomes longer, extent in which side reaction occurs will increase more.

If the polymer sulfonated is subdivided according to the above-mentioned outline, the polymer which is $S>150\%$ which results in the following classifications can be sulfonated easily, the polymer which is $150\% > S > 80\%$ can be sulfonated to whenever [middle], and the polymer which is $S < 80\%$ is difficult to sulfonate.

In order that the combination of a certain reaction parameter may prepare a desirable sulfonation product, taking the above-mentioned thing into consideration, it is clear that it is especially suitable.

A different combination does not give the product to need. The example in a table clarifies this correlation.

For example, while considering the polyether ketone of a formula (III) in which it is sulfonated whenever [middle] and deals reaction time becomes long to the given temperature (table 1), it turns out that the ratio of the sulfonated O-phenylene-CO unit increases. In this case, it is possible to set up the temperature level which sulfonation of an O-phenylene-CO unit occurs within the period which can be adjusted, and can except most side reaction which is not desirable. However, below by a certain temperature limitation (60 degrees C), as for sulfonation of an ether ketone unit, in the case of comparatively long reaction time, only the minimum is observed, or it is not observed at all. It is applied also in the sulfuric-acid concentration at the time of the same thing being a reaction. Therefore, in the case of long reaction time, in 90 or less % of the weight of sulfuric-acid concentration, sulfonation of an O-phenylene-CO unit is not observed appropriately. On the other hand, more highly than 90 % of the weight, in 99 or less % of the weight of sulfuric-acid concentration, clear sulfonation is observed also by short reaction time in the temperature of whenever [middle], and whenever [this sulfonation] can be further increased by lengthening reaction time, with temperature maintained. With a suitable combination of a reaction parameter, according to the approach of this invention, the polymer from which the ether ketone unit was sulfonated with high extent (1% thru/or 50%) under the quiet condition can be obtained, and decomposition side reaction can be enough controlled in that case. In order that an ether ketone unit may obtain the polymer sulfonated with high extent (1% thru/or 100%) under comparatively severe conditions with a suitable combination of a reaction parameter, the approach of this invention can be used.

In case the polymer sulfonated by this invention is prepared For example, addition of oleum until sulfuric-acid concentration becomes 98 % of the weight thru/or 100% of the weight, or until oleum concentration becomes 0.01% thru/or 15% by SO₃ weight concentration, Addition of oleum until especially sulfuric-acid concentration becomes 98.5 % of the weight thru/or 100% of the weight, or until oleum concentration becomes 0.01% thru/or 5% by SO₃ weight concentration, And the concentration of a sulfuric acid is increased after a dissolution process by addition of oleum until sulfuric-acid concentration becomes 98.5 % of the weight thru/or 100% of the weight preferably, or until oleum concentration becomes 0.01% thru/or 1% by SO₃ weight concentration.

During actual sulfonation, reaction temperature may be higher than between dissolution processes, or may be more low. Generally, sulfonation is the temperature of the range of 10 degrees C thru/or 100 degrees C, is a temperature requirement (30 degrees C thru/or 95 degrees C) preferably, and is performed especially preferably in a temperature requirement (50 degrees C thru/or 90 degrees C). Both lifting of temperature and the increment in reaction time make whenever [sulfonation / of a polymer] high. Especially the temperature of the solution after adding a sulfonation agent is 30 degrees C or more. typical reaction time -- the range of 45 minutes thru/or 24 hours -- it is -- desirable -- 1 hour -- or it is the range of 1 hour thru/or 4 hours especially preferably for 8 hours.

If it becomes whenever [desirable sulfonation], a reaction will be ended immediately, and for example, in an aqueous medium, it precipitates, a polymer is isolated and, subsequently it dries. Examination showed that, as for disassembly of a polymer principal chain, only small quantity happened during the sulfonation reaction. No CO-phenylene-CO units which exist in the aromatic series polyether ketone used are sulfonated by the approach of this invention. The advantage of the sulfonated O-phenylene-CO unit over the O-phenylene-O unit in which it was sulfonated in the conventional polymer is divided, and is the stability over the hydrolysis in SO₃H set or SO₃M set which improved. The desulfonation of a polyether ketone sulfonated at the inside of a water environment and an elevated temperature may take place. Whenever [adding-water desulfonation], it is known that it is dependent on the electronic state of a ring. When using a sulfonation polymer in an aqueous medium, it is very serious that the property of a sulfonation polymer is kept constant. or [therefore, / not desulfonating for a while in the case of the aforementioned application] -- or the activity of the sulfonation polyether ketone which it does not desulfonate at all is advantageous. In the aforementioned case, the polymer to which as many sulfonic groups as possible exist in an O-phenylene-CO unit as a result is especially suitable. It is a sulfonic group (SO₃H) succeeding to sulfonation.

It is changed into the gestalt (SO₃M) of a salt by ** and the known approach.

The indicated approach gives the sulfonated meltable product to common solvents, such as NMP or DMSO, when whenever [sulfonation] is above to some extent.

The polymer electrolytic solution prepared by the approach of this invention contains an aprotic solvent (NMP), for example, N-methyl pyrrolidone, or dimethyl sulfoxide (DMSO) in the polyether ketone of at least 1% of the weight of a formula (III), and a list as a major component in desirable operation aspect. For the object of using the polymer electrolytic solution continuously, this electrolytic solution may contain the further polymer which is not sulfonated or a small amount of assistant [be / nothing / as if] as occasion demands.

The polymer electrolytic solution by this invention is suitable for manufacture of the film for the unsymmetrical film, for example, nano filtration, an ultrafiltration, or precision filtration, and especially manufacture of the coherent film which is the range whose thickness is 5 micrometers thru/or 1mm.

The polymer electrolytic solution by this invention has an especially important role [say / establishing the especially strong contact between the front faces of two polymer electrolytes]. For example, after contacting a precipitant and a solution, porosity or a coarse front face can be obtained.

A new polymer and the polymer electrolytic solution, or the polymer film containing this polymer is suitable for especially the activity in an electrochemical cell, for example, a fuel cell, or a water electrolysis cell.

Example 96% of concentrated sulfuric acid was put into a tap funnel and the churning equipment of 4 openings equipped with the oil bath, and the various polyether ketones of a formula (I) were dissolved. Next, oleum (20% of the weight of SO₃ is included) was added, and the sulfonation mixture with which sulfuric-acid concentration has 0.1% thru/or 0.7% of oleum concentration by 98.5 % of the weight thru/or 100 % of the weight, or SO₃ weight concentration was obtained. In order to ensure controlled optimal sulfonation, this mixture was returned to the room

temperature. The reaction was suspended and the product was isolated, after becoming whenever [desirable sulfonation]. The product was identified by measurement of viscosity, ¹³C-NMR spectral analysis, and elemental analysis.

The example of a table 1 was performed using the homopolymer of a formula (III). The example of a table 2 was performed using the homopolymer of a formula (IV). The polymer of a formula (III) has 125% of S value, and so, is classified into whenever [middle] as sulfonation is possible, and on the other hand, the polymer of a formula (IV) has 180% of S value, and according to this invention, it is considered easily that sulfonation is possible.

The example whenever [sulfonation / of an O-phenylene-CO unit / whose] (SEK which shows mol% of one repeat unit) is zero is a control experiment.

The following abbreviations are used in the table. : No. is an experimental run number.;

DT is a melting temperature expressed with **.;

Dt is dissolution time amount expressed with a part.;

PC is polymer concentration expressed with weight %.;

RK is reaction concentration of oleum expressed with weight % of SO₃.;

RC is reaction concentration of a sulfuric acid expressed with weight % of H₂SO₄.;

RT is reaction temperature (sulfonation temperature) expressed with **.;

Rt is reaction time expressed with a part.;

DS is whenever [sulfonation / which is expressed with mol% of one repeat unit].;

SEE is whenever [sulfonation / of the O-phenylene-O unit expressed with mol% of one repeat unit].;

SEK is whenever [sulfonation / of the O-phenylene-CO unit expressed with mol% of one repeat unit].;

IV is intrinsic viscosity expressed with dl/g (it measures at 25 degrees C among dark H₂SO₄).

表1：式（Ⅲ）のホモポリマー

No.	PC	DT	Dt	RC	RT	RL	DS	SEE	SEK	IV
1	6.7	60	60	98.5	80	0	32.3	31.0	1.3	0.86
2	6.7	60	60	98.5	80	30	53.1	47.8	5.3	0.84
3	6.7	60	60	98.5	80	60	71	62.9	8.1	0.84
4	6.7	60	60	98.5	80	90	82.7	73.4	9.3	0.80
5	6.7	60	60	98.5	80	120	88.5	49.3	9.2	0.80
6	6.7	60	60	98.5	80	150	94.0	83.9	10.1	0.76
7	6.7	60	60	98.5	80	210	100.6	90.0	10.6	0.73
8	6.7	60	60	98.5	80	240	102.1	92.1	10.0	0.72
9	6.7	60	60	98.5	60	0	29.0	29.0	0	0.87
10	6.7	60	60	98.5	60	30	33.7	33.7	0	0.87
11	6.7	60	60	98.5	60	60	38.8	38.8	0	0.86
12	6.7	60	60	98.5	60	90	42.3	42.3	0	0.84
13	6.7	60	60	98.5	60	120	44.9	44.9	0	0.81
14	6.7	60	60	98.5	60	150	48.2	48.2	0	0.79
15	6.7	60	60	98.5	60	210	53.1	53.1	0	0.77
16	6.7	60	60	98.5	60	240	55.8	54.8	1.0	0.72
17	6.7	60	60	98.5	90	0	20.5	20.5	0	0.83
18	6.7	60	60	98.5	90	30	33.1	30.8	2.3	0.82
19	6.7	60	60	98.5	90	60	48.0	43.2	4.8	0.79
20	6.7	60	60	98.5	90	90	58.4	51.6	6.8	0.74
21	6.7	60	60	98.5	90	120	66.7	58.1	8.6	0.70
22	6.7	60	60	98.5	90	150	74.6	65.0	9.6	0.65
23	6.7	60	60	98.5	90	210	85.7	73.9	11.8	0.61
24	6.7	60	60	98.5	90	240	90.0	77.0	13.0	0.59
25	6.7	60	60	98.5	100	0	19.5	19.5	0	0.80
26	6.7	60	60	98.5	100	30	43.4	39.1	4.3	0.78
27	6.7	60	60	98.5	100	60	74.3	64.7	9.6	0.74
28	6.7	60	60	98.5	100	90	87.7	72.8	14.9	0.71

No.	PC	DT	De	RC	RT	Rt	DS	SES	SEK	IV
29	6.7	60	60	98.5	100	120	96.5	83.0	13.5	0.68
30	6.7	60	60	98.5	100	150	103.2	86.7	16.5	0.63
31	6.7	60	60	98.5	100	210	11.8	93.5	18.3	0.59
32	6.7	60	60	98.5	100	240	115.2	95.3	19.9	0.55
33	6.7	60	60	90.0	80	0	37.7	37.7	0	0.86
34	6.7	60	60	90.0	80	30	38.2	38.2	0	0.86
35	6.7	60	60	90.0	80	60	38.7	38.7	0	0.83
36	6.7	60	60	90.0	80	90	39.2	39.2	0	0.82
37	6.7	60	60	90.0	80	120	39.7	39.7	0	0.81
38	6.7	60	60	90.0	80	150	41.6	41.6	0	0.79
39	6.7	60	60	90.0	80	210	44.3	44.3	0	0.76
40	6.7	60	60	90.0	80	240	45.7	45.7	0	0.75
41	6.7	60	60	99.0	80	0	30.4	29.4	1.0	0.85
42	6.7	60	60	99.0	80	30	48.2	43.3	4.9	0.84
43	6.7	60	60	99.0	80	60	68.3	59.9	8.4	0.81
44	6.7	60	60	99.0	80	90	82.0	73.9	8.1	0.79
45	6.7	60	60	99.0	80	120	88.9	76.1	12.8	0.77
46	6.7	60	60	99.0	80	150	93.9	83.0	10.9	0.73
47	6.7	60	60	99.0	80	210	99.5	84.6	14.9	0.70
48	6.7	60	60	99.0	80	240	101.8	86.5	15.3	0.68
49	6.7	60	60	95.2	80	0	25.4	25.4	0	0.85
50	6.7	60	60	95.2	80	30	29.4	29.4	0	0.85
51	6.7	60	60	95.2	80	60	32.8	32.8	0	0.85
52	6.7	60	60	95.2	80	90	35.4	35.4	0	0.84
53	6.7	60	60	95.2	80	120	38.2	38.2	0	0.84
54	6.7	60	60	95.2	80	150	41.0	41	0	0.80
55	6.7	60	60	95.2	80	210	45.1	46.1	0	0.78
56	6.7	60	60	95.2	80	240	48.4	48.4	0	0.76

表 2 : 式 (IV) のホモポリマー

No.	PC	DT	Dt	RC	RT	Rt	DS	SEB	SEK	IV
1	6.7	60	60	95	60	0	27.2	27.2	0	0.93
2	6.7	60	60	95	60	30	32.4	32.4	0	0.93
3	6.7	60	60	95	60	60	35.7	35.7	0	0.92
4	6.7	60	60	95	60	90	39.1	39.1	0	0.90
5	6.7	60	60	95	60	120	42.5	42.5	0	0.87
6	6.7	60	60	95	60	180	49.3	49.3	0	0.86
7	6.7	60	60	95	60	240	54.8	54.0	0.8	0.86
8	6.7	60	60	95	60	300	59.1	58.1	1.0	0.85
9	6.7	60	60	95	60	360	63.6	62.5	1.1	0.85
10	6.7	60	60	97	70	0	34.3	33.0	1.3	0.88
11	6.7	60	60	97	70	30	59.7	53.2	6.5	0.87
12	6.7	60	60	97	70	60	72.1	63.8	8.3	0.86
13	6.7	60	60	97	70	90	82.2	72.7	9.5	0.84
14	6.7	60	60	97	70	120	89.4	79.9	9.5	0.82
15	6.7	60	60	97	70	150	101.5	89.3	12.2	0.79
16	6.7	60	60	97	70	180	110.2	96.2	14.0	0.75
17	6.7	60	60	97	70	240	116.3	100	16.3	0.74
18	6.7	60	60	97	70	300	122.7	100	22.7	0.73
19	6.7	60	60	98	90	0	31.2	29.1	1.1	0.84
20	6.7	60	60	98	90	30	103.9	89.5	14.4	0.80
21	6.7	60	60	98	90	60	119.8	97.8	22.0	0.78
22	6.7	60	60	98	90	90	128.5	100	28.5	0.72
23	6.7	60	60	98	90	120	140.2	100	40.2	0.70
24	6.7	60	60	98	90	150	145.2	100	45.2	0.68
25	6.7	60	60	98	90	225	148.7	100	48.7	0.65
26	6.7	60	60	98	60	0	32.5	31.7	0.8	0.87
27	6.7	60	60	98	60	30	55.4	49.9	5.5	0.87

No.	PC	DT	Dc	RC	RT	Rc	DS	SEE	SEK	IV
28	6.7	60	60	98	60	60	68.1	60.5	7.6	0.86
29	6.7	60	60	98	60	90	79.5	72.6	6.9	0.84
30	6.7	60	60	98	60	120	89.2	80.8	8.4	0.83
31	6.7	60	60	98	60	150	96.5	86.5	10.0	0.78
32	6.7	60	60	98	60	180	102.1	93.9	8.2	0.75
33	6.7	60	60	98	60	240	110.6	96.5	14.1	0.72
34	6.7	60	60	98	60	300	121.8	100	21.8	0.70
35	6.7	60	60	95	90	0	35.5	35.5	0	0.85
36	6.7	60	60	95	90	30	58.2	50.1	8.1	0.85
37	6.7	60	60	95	90	60	82.3	73.4	8.9	0.84
38	6.7	60	60	95	90	90	95.7	86.5	9.2	0.81
39	6.7	60	60	95	90	120	105.1	97.6	7.5	0.79
40	6.7	60	60	95	90	150	115.3	98.5	16.8	0.76
41	6.7	60	60	95	90	180	120.7	100	20.7	0.76
42	6.7	60	60	95	90	240	132.4	100	32.4	0.73
43	6.7	60	60	95	90	300	135.8	100	35.8	0.72

表3：式 (V) のホモポリマー

No.	PC	DT	Dt	RK	RT	Rt	SEN	SEK	DS	IV
1	6.7	50	60	0.4	60	0	0	2.3	2.3	0.92
2	6.7	50	60	0.4	60	30	0	8.7	8.7	0.91
3	6.7	50	60	0.4	60	60	0	14.0	14.0	0.88
4	6.7	50	60	0.4	60	90	0	17.2	17.2	0.84
5	6.7	50	60	0.4	60	120	0	20.2	20.2	0.85
6	6.7	50	60	0.4	60	150	0	23.5	23.5	0.81
7	6.7	50	60	0.7	50	0	0	3.7	3.7	1.00
8	6.7	50	60	0.7	50	30	0	7.0	7.0	0.97
9	6.7	50	60	0.7	50	60	0	11.1	11.1	0.92
10	6.7	50	60	0.7	50	120	0	17.8	17.8	0.90
11	6.7	50	60	0.7	50	180	0	22.1	22.1	0.88
12	6.7	50	60	0.7	50	240	0	26.0	26.0	0.85
13	6.7	50	60	0.7	50	360	0	31.5	31.5	0.82
14	6.7	50	60	0.7	50	460	0	38.2	38.2	0.75
15	6.7	50	60	0.7	50	525	0	41.0	41.0	0.73
16	6.7	50	60	0.7	70	0	0	2.7	2.7	0.95
17	6.7	50	60	0.7	70	60	0	40.2	40.2	0.78
18	6.7	50	60	0.7	70	120	0	62.3	62.3	0.72
19	6.7	50	60	0.7	70	180	0	75.2	75.2	0.61
20	6.7	50	60	0.7	70	240	0	84.2	84.2	0.59
21	6.7	50	60	0.7	70	320	0	92.0	92.0	0.56
22	6.7	50	60	0.1	50	0	0	1.2	1.2	1.03
23	6.7	50	60	0.1	50	60	0	2.1	2.1	0.98
24	6.7	50	60	0.1	50	120	0	4.1	4.1	0.93
25	6.7	50	60	0.1	50	180	0	5.7	5.7	0.90

No.	PC	DT	Dt	RK	RT	Rt	SEN	SEK	DS	IV
26	6.7	50	60	0.1	50	240	0	7.3	7.3	0.88
27	6.7	50	60	0.1	50	300	0	9.1	9.1	0.89
28	6.7	50	60	0.1	50	435	0	12.9	12.9	0.85
29	6.7	50	60	0.1	70	0	0	2.5	2.5	0.90
30	6.7	50	60	0.1	70	30	0	14.9	14.9	0.88
31	6.7	50	60	0.1	70	60	0	17.7	17.7	0.86
32	6.7	50	60	0.1	70	120	0	21.2	21.2	0.83
33	6.7	50	60	0.1	70	180	0	23.4	23.4	0.78
34	6.7	50	60	0.1	70	330	0	31.9	31.9	0.73
35	6.7	50	60	0.1	70	390	0	35.2	35.2	0.71

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-502249

(43) 公表日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	
67/00		67/00	
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
10/40		10/40	A
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-528077
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 3月19日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 9月22日
(86) 国際出願番号 PCT/EP96/01177
(87) 国際公開番号 WO96/29360
(87) 国際公開日 平成8年(1996) 9月26日
(31) 優先権主張番号 19510026. 3
(32) 優先日 1995年3月20日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(31) 優先権主張番号 19545642. 4
(32) 優先日 1995年12月7日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国, フランクフルト・ア
ム・マイン (番地なし)
(72) 発明者 クラウス, ヨアヒム
ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク
フルト・アム・マイン, ヨハネスアレー
41
(72) 発明者 デッカーズ, グレゴアール
ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク
フルト・アム・マイン, ヨハネスアレー
41
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

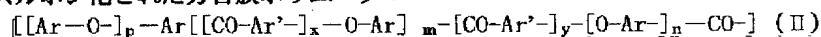
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン化されたポリエーテルケトン、その調製方法、及び膜製造としてのその使用

(57) 【要約】

*ルケトン。

式 (II) で表されるスルホン化された芳香族ポリエーテ*



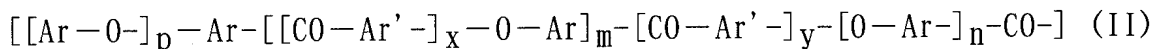
(式中、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており、スルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-CO単位、並びにスルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-O単位が、相対的に所望の順序であってもよく; Ar、Ar'、M、x、n、m、y、及びpが、以下のように定義される: Arは、パラ及び/又はメタ結合のフェニレン環であり; Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ピフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳

香族単位であり; x、n、及びmは、互いに独立で、0又は1であり; yは、0、1、2又は3であり; pは、1、2、3又は4であり; 並びにMは、イオン価を考慮に入れて、一つ又はそれ以上の、以下の基から選択される要素であり: H⁺、NR₄⁺ (ここで、R=H若しくはC₁-C₄-アルキル基である) 又は金属、好ましくは、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属、又は第8亜族の金属である。ただし、p=1、m=0、y=2、n=1である組み合わせが除外される。)

(2)

【特許請求の範囲】

1. 下記式 (II) で表される単位を含む、スルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。



(式中、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており、スルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-CO単位、並びにスルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-O単位が、相対的に所望の順序であつてもよく；

Ar、Ar'、M、x、n、m、y、及びpが、以下のように定義される：

Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ビフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

x、n、及びmは、互いに独立で、各々は0又は1であり；

yは、0、1、2又は3であり；

pは、1、2、3又は4であり；並びに

Mは、イオン価を考慮に入れて、下記の群から選択される一つ又はそれ以上の要素であり：H⁺、NR₄⁺（R=H若しくはC₁-C₄-アルキル基である）、又は金属であり、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は第8亜族の金属である。）

2. 式 (III) の単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

3. 式 (IV) の単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

4. 式 (V) の単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

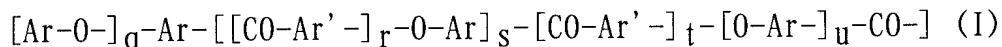
5. 式 (II)、(III)、(IV)、(V) 又は (VI) の少なくとも二つの単位を含む、請求項1に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトン。

6. スルホン化されたポリエーテルケトンを調製する方法であつて、

(3)

前記ポリエーテルケトンでは、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており；

下記式(I)で示されるポリエーテルケトンを、94重量%乃至97重量%の硫酸へ溶解する工程と；



(式中、Ar、Ar'、q、r、s、t及びuが、以下のように定義される：

Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ビフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

r、u、及びsは、互いに独立で0又は1であり；

tは、0、1、2、又は3であり；並びに

qは、0、1、2、3又は4である。)

得られた溶液へ適切な温度でスルホン化剤を添加する工程と；

O-フェニレン-CO単位の望ましいスルホン化度が達成された直後に後処理する工程と；並びに、

必要により、スルホン酸基をその塩の形態へ変換する工程とからなる方法。

7. 溶解温度が10℃乃至80℃の範囲である、請求項6に記載の方法。

8. スルホン化温度が10℃乃至100℃の範囲である、請求項6乃至7の1以上に記載の方法。

9. スルホン化剤添加後の溶液の温度が少なくとも30℃である、請求項6乃至8の1以上に記載の方法。

10. 使用されたスルホン化剤が、硫酸、発煙硫酸、オレウム、クロロスルホン酸、三酸化硫黄又はかかる化合物の混合物である、請求項6乃至9の1

以上に記載の方法。

11. 硫酸濃度が98重量%乃至100重量%、又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01%乃至15重量%になるまで、オレウムを硫酸に溶解されたポリエーテルケトンへ添加する、請求項6乃至10の1以上に記載の方法。

12. Ar'がフェニレン基である、請求項6乃至11の1以上に記載の方法。

(4)

13. 式 (I I) 、 (III) 、 (IV) 、 (V) 及び (V I) のうち少なくとも二つの異なる単位から合成されたコポリマーである芳香族ポリエーテルケトンを用いた、請求項6乃至11の1以上に記載の方法。

14. 異なる芳香族ポリエーテルケトンの混合物が用いられ、かつ、前記芳香族ポリエーテルケトンの少なくとも一つが、式 (III) 、 (IV) 、 (V) 又は (V I) の単位から合成されている、請求項6乃至11の1以上に記載の方法。

15. 非スルホン化単位がCO-フェニレン-CO単位である芳香族ポリエーテルケトンを用いた、請求項6乃至14の1以上に記載の方法。

16. 式 (III) のポリエーテルケトンが、80℃以下にて95重量%乃至97重量%の硫酸に溶解され、そして、10℃乃至80℃にて95重量%乃至99重量%の硫酸中でスルホン化される、請求項6に記載の方法。

17. 式 (IV) のポリエーテルケトンが、80℃以下にて95重量%乃至97重量%の硫酸に溶解され、そして、30℃乃至90℃で95重量%乃至97重量%の硫酸中でスルホン化される、請求項6に記載の方法。

18. 式 (V) のポリエーテルケトンが、80℃以下にて95重量%乃至97重量%の硫酸に溶解され、そして、50℃乃至100℃で95重量%乃至97重量%の硫酸中でスルホン化される、請求項6に記載の方法。

19. スルホン化されたポリエーテルケトンを調製する方法であって、
ポリエーテルケトンを94重量%乃至97重量%の硫酸に溶解する工程と；
硫酸中、発煙硫酸中、オレウム中、クロロスルホン酸中又はそれらの混合物中でポリエーテルケトンをスルホン化する工程と；並びに、
望ましいスルホン化度が達成された直後に反応混合物を後処理する工程と

からなり、

1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換される方法。

20. 請求項1乃至5の1以上に記載のスルホン化された芳香族ポリエーテルケトンを含む、ポリマー電解液。

21. 式 (II) 、 (I I I) 、 (I V) 、 (V) 及び／または (V I) のポリエ

(5)

ーテルケトンを少なくとも1重量%含む、請求項20に記載のポリマー電解液。

22. 非プロトン性極性溶媒を主要成分として含む、請求項20に記載のポリマー電解液。

23. スルホン化又は非スルホン化ポリマー並びに、必要であれば、少量の助剤を、さらに含む、請求項20に記載のポリマー電解液。

24. 非対称の膜を製造するための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

25. 凝集性フィルムを製造するための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

26. 二つのポリマー電解質の表面の間に特に強い接触を確立するための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

27. 溶液を沈殿剤と接触させた後に、多孔性の又は粗い表面を得るための、請求項20乃至23の1以上に記載のポリマー電解液の使用。

28. ポリマー電解液を調製するため、及び／又はポリマーフィルムを製造するための、請求項1乃至5の1以上に記載のポリマーの使用。

29. 例えば燃料電池又は電解槽といった、電気化学電池における、請求項1乃至5及び／又は28の1以上に記載のポリマーの使用。

30. 請求項1乃至5の1以上に記載のポリマー電解質を含む、5 μ m乃至1 mmの厚さを有するフィルム。

(6)

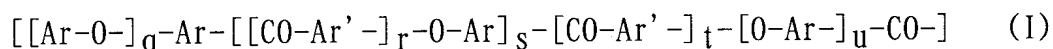
【発明の詳細な説明】

スルホン化されたポリエーテルケトン、その調製方法、及び膜製造としてのその使用

本発明は、スルホン化された芳香族ポリエーテルケトンからなるポリマー電解質、かかるポリマー電解質の調製方法、かかるポリマー電解質の使用、並びにかかるポリマー電解質の溶液、及びかかる溶液の使用に関するものである。

スルホン化されたポリエーテルケトンは、陽イオン交換体を構成する。かかるポリエーテルケトンは膜物質として、例えば限外濾過、脱塩、及び微生物の除去において有用であり、それは多くの場合、かかるポリエーテルケトンが、水の存在下でさえも構造的に安定であるからである。スルホン化されたポリエーテルケトンは、プロトン及びカチオン伝導物質であり、電気透析又は電気化学電池の構成要素として有用である。

出発原料は下記式 (I) で示される芳香族ポリエーテルケトンである。



(式中、Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ビフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

r、u、及びsは互いに独立で、各々は0又は1であり；

tは0、1、2又は3であり；並びに

qは0、1、2、3又は4である。)

q=1、r=0、s=1、t=0、及びu=0であるポリマーは、ビクトレックス® (Victrex®) という商標で商業的に入手可能である。 q=1、r=0、s

=0、t=0、及びu=0であるポリマーも、同様にビクトレックスとして製造される。更に、q=1、r=0、s=0、t=2、及びu=1であり、かつ、

Arが1,4-フェニレンであるポリマーはウルトラベック® (Ultrapec®) と

いう商標で商業的に入手可能である。

(7)

ポリエーテルケトンは容易に入手できる。ポリエーテルケトンは、基本的に求電子的フリーデルクラフツ重縮合反応によって合成され、かかる反応において、適当な芳香族二価酸ハライドと芳香族エーテルとが反応する。この可能性は、例えば、米国特許第3 065 205号、GB-971 277、米国特許第3 441 538号、GB-1 387 303、及びWO84-03891、並びに論文、Iwakura, Y., Uno, K. 及びTaniguchi, T. J., Polym. Sci., Pat. A-1, 6, 3345 (1968)に記載されている。加えて、エーテルケトンは求核的芳香族置換反応によって得ることができる。そのため、以下に記載されているように、適切な芳香族ビスジオールが芳香族ビスハロケトンと反応する、例えば：R. A. Clendinning, A. G. Farnham, W. F. Hall, R. N. Johnson及びC. N. Merriam, J. Polym. Sci. A1, 5, 2375, (1967)、GB-1 177 183、GB-1 141 421、EP-0 001 879、米国特許4 108 837、米国特許4 175 175、T. E. Attwood, A. B. Newton, J. B. Rose, Br. Polym. Journ., 4, 391, (1972); T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, P. A. Staniland, Polymer, 22, 1096, (1981)。

一部の前記ポリエーテルケトン由来のスルホン化されたポリエーテルケトンの調製は、EP-A-008 895、EP-A-041 780及びEP-A-575 807に記載されている。

EP-A-008 895によると、スルホン化されるポリマーは、室温にて98重量%の硫酸に懸濁される。溶解プロセスとスルホン化は同時に起こり、徐々に、高い粘性のある溶液を与える。かかる溶液は、そのままの濃度であるか、又は同じ温度にて同じ濃度の硫酸にて希釈される。反応は非常にゆっくりと進行する。10週間が経過する前までは、スルホン化可能なフェニレン単位のうちの90%しかスルホン化されていない。用いられたポリエーテルケトンにおいて、エーテル架橋とCO架橋の数の比はおおよそ2:1

である。EP-A-008 895によると、前記の条件下ではO-フェニレン

(8)

—O単位のみがスルホン化される。

EP-A-041 780の方法によると、コポリマーを構成する芳香族ポリエーテルケトンは、高温にてスルホン化される。一部のモノマー単位(A)のみがスルホン化可能であり、別のモノマー単位(B)はスルホン化されない。従って、スルホン化度はA/Bの比によって制御することができる。しかしながら、ここにおいても反応条件は溶解プロセス及びその後において変化しない。対応するホモポリマー(A)は、前記の条件下において過剰にスルホン化され、それゆえ水に可溶性な化合物を与える。この場合、スルホン化が、まさにポリマーの溶解プロセスで起こるために、スルホン化度を制御すること、及び低スルホン化生成物を得ることは困難である。EP-A-041 780の方法によると、同様に、前記の条件下ではO-フェニレン-O単位のみがスルホン化される。

EP-A-575 807に記載の方法の場合、スルホン化されるポリマーは、室温にて、94重量%乃至97重量%濃度の硫酸に溶解される。溶解プロセス及びポリマーの部分的スルホン化は同時に起こり、徐々に粘性の溶液を与える。硫酸濃度が98重量%乃至99.9重量%になるまで、スルホン化剤が加えられる。溶液は望ましいスルホン化度に到達するまで保たれ、続いて後処理される。かかる条件下では、O-フェニレン-O単位のみがスルホン化され、O-フェニレン-CO単位は攻撃を受けないままである。このことは、Daoustら(Polymer, Vol. 35 (25), 5491-5497 (1994))によって確認されており、スルホン化プロセスは、一つの繰り返し単位あたり一つのスルホン酸基に限られており、また二つのエーテル単位に囲まれているフェニレン環の四つの等価な位置のうちの一つの位置に限られている。他の二つのフェニレン環は、Daoustによると、近傍のケトン単位によって非常に不活性化されているために、ここではスルホン化が起こらない。

クロロスルホン酸又はSO₃/トリエチルフォスフェイト複合体を用いたポリエーテルケトンのスルホン化においては、かなりの量の架橋及びポリマー主鎖の分解が観測される(Marvelら, Journal of Polymer Science,

Polymer Chem. Edition, vol. 23, 2205-2223 (1985) 及び

(9)

Bishopら, Macromolecules, vol. 18, 86-93 (1985))。

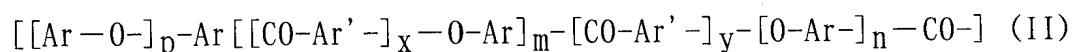
先行技術の方法において、用いられたポリエーテルケトンのO-フェニレンーO単位のみがスルホン化され、O-フェニレンーCO単位及びCO-フェニレンーCO単位は、全くスルホン化されないか若しくは非常に少量しかスルホン化されない、又は、より厳しい条件が用いられた場合、架橋若しくはポリマー主鎖の破壊が起こる。O-フェニレンーO単位を持たないポリマーはいかなる程度もスルホン化することができない。比較的厳しい反応条件が用いられた場合、得られる生成物は一般の溶媒に不溶で、それゆえに溶液にしてさらに加工処理することができないか、又はできたとしてもかなりの困難を伴う。

先行技術によると、ポリエーテルケトン中のO-フェニレンーCO単位がスルホン化されるということは期待できない。同様に、先行技術からは、対応するスルホン化された生成物が一般の溶媒に溶解するという期待はできない。先行技術においては、架橋又はポリマー主鎖の分解が起こることなしに、ポリエーテルケトン中のケト基のすぐ隣のフェニレン環の穏やかなスルホン化を達成することは不可能であるとみなされている。

本発明の目的は、それゆえに、O-フェニレンーO単位のみならずO-フェニレンーCO単位もスルホン化可能となる、式(I)のポリエーテルケトンの穏やかで制御できるスルホン化の方法を提供すること、及び、そうすることによって、新規なスルホン化されたポリエーテルケトンを得ることである。さらなる目的は、かかるポリマーの溶液を調製することである。

驚くべきことに、現在明らかになったことであるが、本発明のポリマーは、O-フェニレンーO単位のみならずO-フェニレンーCO単位をも制御された状態で充分にスルホン化することができ、得られた生成物はある程度以上スルホン化されると可溶となる。O-フェニレンーCO単位のみから構成されるポリマーであってさえも、スルホン化の対象となる。

従って、本発明は、下記式(II)で表される単位を含む、スルホン化された芳香族ポリエーテルケトンを提供する。



(10)

(式中、1%乃至100%のO-フェニレン-CO単位がSO₃M基によって置換されており、スルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-CO単位、並びにスルホン化及び非スルホン化O-フェニレン-O単位は、相対的に所望の順序であってもよく、

また、Ar、Ar'、M、x、n、m、y、及びpは、以下のように定義される：

Arは、パラ及び／又はメタ結合のフェニレン環であり；

Ar'は、フェニレン単位、ナフチレン単位、ビフェニレン単位、若しくはアントリレン単位、又はその他の二価の芳香族単位であり；

x、n、及びmは、互いに独立で、各々は0又は1であり；

yは、0、1、2又は3であり；

pは、1、2、3又は4であり；並びに

Mは、イオン価を考慮に入れて、下記の群から選択される一つ又はそれ以上の要素であり、： H^+ 、 NR_4^+ （R=H若しくはC₁-C₄-アルキル基である。）

、又は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、若しくは、第8亜族の金属であり、好ましくは、 H^+ 、 NR_4^+ 、Na、K、Ca、Mg、Fe、又はPtである。）

本発明は同様に、式(II)の単位を含む、前記のスルホン化されたポリエーテルケトンの調製方法、及び、かかるポリマーを含むポリマー電解液の調製方法を提供し、並びに、かかるポリマー電解液の使用も提供する。

本発明による方法を用いることにより、O-フェニレン-CO単位においてさえも、式(I)の単位を有する芳香族ポリエーテルケトンのスルホン化することが可能である。

出版された文献に従うと、スルホン化はポリエーテルケトンのO-フェニレン-O単位で優先的に起こることがわかる。驚くべきことに、本発明の方法によると、かなりの割合のO-フェニレン-CO単位も同様にスルホン化されることがわかり、そのスルホン化度は比較的高いものである。

本発明の方法は、94重量%乃至98重量%濃度の硫酸への芳香族ポリエ

ーテルケトンの溶解、硫酸の濃度が98重量%乃至100重量%になるまで又はオレウムの濃度がSO₃の重量において0.01%乃至15%になるまでの得ら

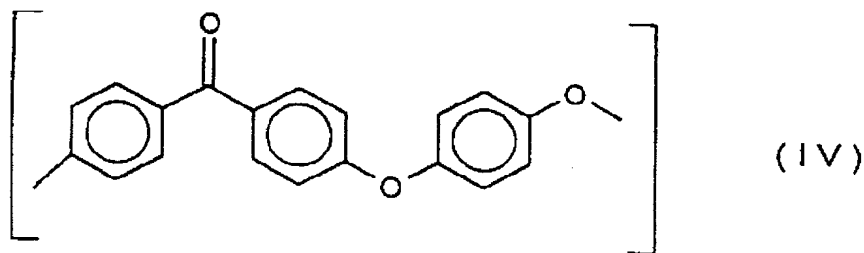
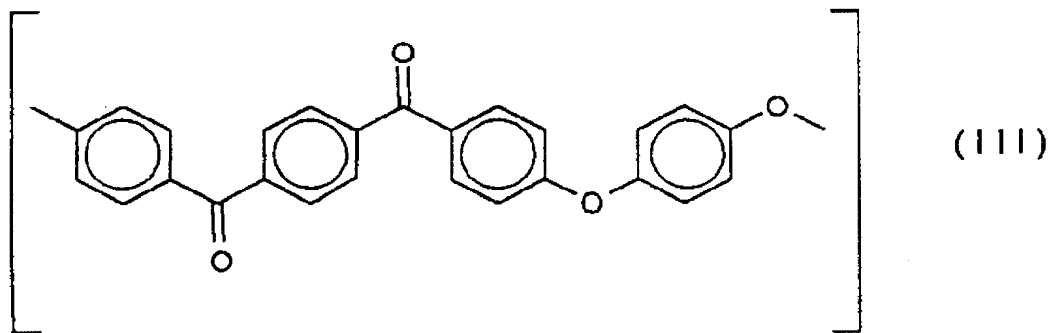
(11)

れた溶液へのスルホン化剤の添加、適切な反応温度の確立、及び、望ましいスルホン化度に達した直後の反応混合物の後処理、を含む。

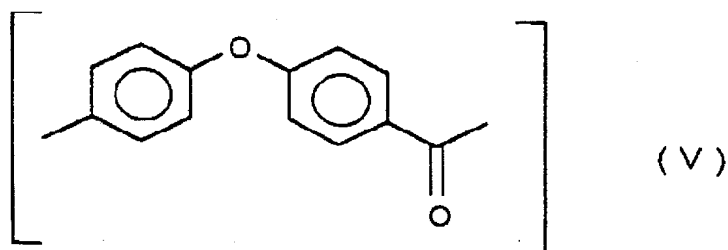
芳香族ポリエーテルケトンは、好ましくは穏やかな条件下で、すなわち、スルホン化がかなり抑制できるか又はまだ起こらない条件下で、硫酸に溶解される。溶解に用いられる硫酸の濃度は、好ましくは94重量%乃至97重量%濃度である。選択される溶解温度は、この段階におけるスルホン化反応を実質的に避けるために、可能な限り低いものである。概して、溶解温度は10℃乃至80℃の範囲であり、特に20℃乃至80℃の範囲であり、好ましくは30℃乃至60℃の範囲である。

スルホン化されるポリマーの全ての二価芳香族基であるAr及びAr'は、特にフェニレン、好ましくは1,4-フェニレンである。

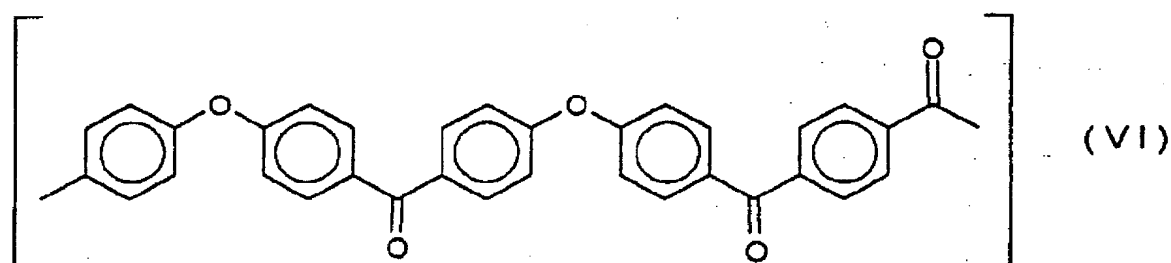
式(III)、(IV)及び(V)のホモポリマーを用いることが好ましく、これにより得られる本発明のポリエーテルケトンは、これらの式からなる単位であってスルホン化されたものを含む。制御された条件下において、記載されているスルホン化プロセスは、O-フェニレン-CO単位においてさえも、ポリエーテルケトンのスルホン化を可能にする。



(12)



さらに好ましい実施様態において、スルホン化されるポリエーテルケトンには、式 (I I)、(III)、(IV)、(V) 及び (V I) のうち、少なくとも二つの異なる単位を含むコポリマーである。



式 (III) のホモポリマーについて、例えば、80℃以下での溶解工程の後に、95重量%乃至97重量%の硫酸中室温で5h経過した後では、一つの繰り返し単位基準で1.4mol%より小さいスルホン化度が観測された。

式 (IV) のホモポリマーについて、例えば、80℃以下での溶解工程の後に、95重量%乃至97重量%の硫酸中室温で24h経過した後、次いで、30℃乃至90℃の範囲のスルホン化温度では、一つの繰り返し単位基準で約2.5mol%のスルホン化度が観測された。

式 (V) のホモポリマーについて、例えば、80℃以下での溶解工程の後に、95重量%乃至97重量%の硫酸中室温で24h経過した後では、一つの繰り返し単位基準で約1.2mol%のスルホン化度が観測された。

好ましい溶解条件は、スルホン化度が、一つの繰り返し単位基準で、3.5mol%以下となるものである。溶解プロセスの間、主鎖のスルホン化は十分抑制される。調査により、溶解プロセスの間に分解が起こらないことが明らかとなった。

硫酸濃度を増加させるため、及びスルホン化を行うために使用されるスルホン化剤としては、硫酸、発煙硫酸、オレウム、クロロスルホン酸、及び三酸化硫黄

を用いることが好ましい。

ポリエーテルケトンのスルホン化の挙動は、 O -フェニレン- O 単位と O -フェニレン- CO 単位と CO -フェニレン- CO 単位の比の関数、及びポリマー主鎖における前記単位の連続する数の関数として変化する。フェニレン環の電荷の変化は、そのスルホン化の挙動に直接的な効果がある。しかしながら、フェニレン環の電荷の変化によって副反応もまた影響を受ける；反応パラメーターの組み合わせ-硫酸の濃度、反応温度及び反応継続時間-が、 O -フェニレン- O 単位及び O -フェニレン- CO 単位がどの程度スルホン化されるか、並びにスルホン基を介しての架橋又は主鎖の分解がどの程度起こるかを、決定する。

従って、各々のポリエーテルケトンでは、高い比率でスルホン化された O -フェニレン- O 単位を得る一方、架橋反応と主鎖の分解を最小にするための理想的な反応パラメーターが異なるであろう。本発明の方法の特徴は、最も適切なパラメーターの組み合わせを選択することにより、スルホン化反応の非常に有利な進行を確実にすることである。

一般的な法則として、電子に富んだ芳香族構造は優先的にスルホン化される。スルホン化において異なる反応サイトが利用できる場合、すなわち出発原料ポリマーが電子密度の異なる様々な芳香族構造を有する場合、反応サイトの選択性はとりわけそれぞれの反応パラメーター（時間、温度、酸の濃度）に依存する。

O -フェニレン- CO 単位において好ましいスルホン化度を得るためには、

出発原料ポリマーの構造に依存する異なる選択性が望ましい。それゆえに、出発原料ポリマーの構造に依存して、反応パラメーターの異なる組み合わせが特に好まれる。

ポリエーテルケトンはそれゆえに、その芳香族構造の電子状態に従って細別される。

O -フェニレン- O 単位はより電子に富んでおり、それゆえに O -フェニレン- CO 単位より容易にスルホン化でき、 O -フェニレン- CO 単位は今度は CO -フェニレン- CO 単位より容易にスルホン化できる。ポリエーテルケトンのスルホン化能（ S ）の測定は、

(14)

$$S = 4EE + EK - KK$$

で示され、式中、

Sは、スルホン化能パラメーターであり；

EEは、ポリマーの芳香族構造におけるO-フェニレン-O単位の百分率であり；

EKは、ポリマーの芳香族構造におけるO-フェニレン-CO単位の百分率であり；

KKは、ポリマーの芳香族構造におけるCO-フェニレン-CO単位の百分率である。

それゆえに：

$$EE + EK + KK = 100\%$$

である。

反応パラメーターの好ましい組み合わせを選ぶ際に、比率Vもまた考慮に入れなくてはならない：

$$V = EE / EK$$

一般的に下記のようなことが仮定できる：

1. Vの値がより大きくなれば、高い比率でスルホン化されたO-フェニレン-CO単位を得るためにはより厳しい反応条件が必要とされる；
2. スルホン化能Sがより小さくなれば、望ましいスルホン化度を得るためにはより長い時間及び又はより厳しい反応条件が必要とされる；並びに
3. 反応条件がより厳しくなり及び反応時間がより長くなれば、副反応の起こる程度はより増大する。

スルホン化されるポリマーが上記の概要に従って細別されると、以下の分類に帰着する：S>150%であるポリマーは容易にスルホン化することができ、150%>S>80%であるポリマーは中程度にスルホン化することができ、そして、S<80%であるポリマーはスルホン化することが困難である。

上記のことを考慮に入れて、ある反応パラメーターの組み合わせが、望ましいスルホン化生成物を調製するために特に適切であるということが明らかである。

異なる組み合わせは必要とする生成物を与えない。表中の実施例はこの相互関係を明らかにする。

例えば、中程度にスルホン化されうる式 (III) のポリエーテルケトンについて考えてみると (表 1)、与えられた温度に対して、反応時間が長くなるとともに、スルホン化された O-フェニレン-CO 単位の比率が増大することがわかる。この場合、O-フェニレン-CO 単位のスルホン化が、調整しうる期間内で起き、かつ、望ましくない副反応のほとんどを除外できるような温度レベルを設定することが可能である。しかしながら、ある温度限界 (60℃) 以下では、比較的長い反応時間の場合においても、エーテルケトン単位のスルホン化は、最小限しか観測されないか、又は全く観測されない。同様のことが反応の際の硫酸濃度においても適用される。従って、90重量%以下の硫酸濃度においては、適切に長い反応時間の場合においても、O-フェニレン-CO 単位のスルホン化は観測されない。一方、90重量%より高く99重量%以下の硫酸濃度においては、中程度の温度において、短い反応時間でも明確なスルホン化が観測され、かかるスルホン化度は、温度を保ったま

ま反応時間を長くすることにより、さらに増大させることができる。反応パラメーターの適切な組み合わせにより、本発明の方法によれば、穏やかな条件下において、エーテルケトン単位が高い程度 (1%乃至50%) でスルホン化されたポリマーを得ることができ、その際に分解副反応は十分抑制できる。反応パラメータの適切な組み合わせにより、エーテルケトン単位が高い程度 (1%乃至100%) でスルホン化されたポリマーを比較的厳しい条件下で得るために、本発明の方法を用いることができる。

本発明によってスルホン化されたポリマーを調製する際に、例えば、硫酸濃度が98重量%乃至100重量%になるまで又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01%乃至15%になるまでのオレウムの添加、特に硫酸濃度が98.5重量%乃至100重量%になるまで又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01%乃至5%になるまでのオレウムの添加、及び好ましくは硫酸濃度が98.5重量%乃至100重量%になるまで又はオレウム濃度がSO₃重量濃度で0.01

%乃至1%になるまでのオレウムの添加によって、硫酸の濃度は溶解プロセスの後に増加される。

実際のスルホン化の間、反応温度は溶解プロセスの間より高くても良いし、あるいは、より低くても良い。スルホン化は、概して、10℃乃至100℃の範囲の温度で、好ましくは30℃乃至95℃の温度範囲で、特に好ましくは50℃乃至90℃の温度範囲で行われる。温度の上昇及び反応時間の増加は、ともにポリマーのスルホン化度を高くする。スルホン化剤を添加した後の溶液の温度は、特に30℃以上である。典型的な反応時間は、45分乃至24時間の範囲で、好ましくは1時間乃至8時間の間、特に好ましくは1時間乃至4時間の範囲である。望ましいスルホン化度に達すると即座に反応を終了し、そして、例えば水性媒体中でポリマーを沈殿し、単離し、次いで、乾燥する。

調査により、スルホン化反応の間、ポリマー主鎖の分解は少量しか起こらないことがわかった。用いられる芳香族ポリエーテルケトン中に存在する全ての $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{CO}$ 単位は本発明の方法ではスルホン化されない。

従来のポリマー中のスルホン化された $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{O}$ 単位に対する、

スルホン化された $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{CO}$ 単位の利点は、とりわけ、 SO_3H 基又は SO_3M 基における加水分解に対する向上した安定性である。水性の環境中及び高温にて、スルホン化されたポリエーテルケトンの脱スルホン化が起こる場合がある。加水脱スルホン化度は、芳香環の電子状態に依存するということが知られている。スルホン化ポリマーを水性媒体中で用いる場合には、スルホン化ポリマーの性質が一定に保たれることは、きわめて重大である。従って、前記の用途の場合では、少ししか脱スルホン化されないか又は全く脱スルホン化されないスルホン化ポリエーテルケトンの使用が有利である。結果として、 $\text{O}-\text{フェニレン}-\text{CO}$ 単位にできるだけ多くのスルホン酸基が存在するポリマーが、前記の場合において、特に適切である。スルホン化に引き続いて、スルホン酸基(SO_3H)は、既知の方法によって塩の形態(SO_3M)へと変換される。

記載された方法は、スルホン化度がある程度以上の場合には、例えばNMP又はDMSOといった一般の溶媒に可溶であるスルホン化された生成物を与える。

(17)

本発明の方法によって調製されたポリマー電解液は、好ましい実施様態において、少なくとも1重量%の式(III)のポリエーテルケトン、並びに、主要成分として、非プロトン性溶媒、例えばN-メチルピロリドン(NMP)又はジメチルスルホキシド(DMSO)を含む。ポリマー電解液を続いて使用するという目的のために、かかる電解液は、必要により、さらなるスルホン化されていないポリマー、又はさもなくは少量の助剤を含んでいても良い。

本発明によるポリマー電解液は、非対称の膜、例えばナノ濾過、限外濾過若しくは精密濾過用の膜の製造、及び厚さが5 μ m乃至1 mmの範囲である凝集性のフィルムの製造に特に適切である。

本発明によるポリマー電解液は、二つのポリマー電解質の表面の間の特に強い接触を確立するという、とりわけ重要な役割を有する。例えば沈殿剤と溶液を接触させた後に、多孔性の又は粗い表面を得ることができる。

新規なポリマー及びポリマー電解液、又はかかるポリマーを含むポリマーフィルムは、電気化学電池、例えば燃料電池又は水電気分解電池における使用に特に適切である。

実施例

96%の濃硫酸を、滴下漏斗とオイルバスを備えた四つ口の攪拌装置に入れ、式(I)の種々のポリエーテルケトンを溶解した。次にオレウム(20重量%のSO₃を含む)を添加し、硫酸濃度が98.5重量%乃至100重量%、又はSO₃重量濃度で0.1%乃至0.7%のオレウム濃度を有する、スルホン化混合物を得た。最適な、制御されたスルホン化を確実にするために、かかる混合物を室温へ戻した。望ましいスルホン化度に達した後、反応を停止し、生成物を単離した。生成物は、粘度測定、¹³C-NMR分光分析及び元素分析によって同定した。

表1の実施例は式(III)のホモポリマーを用いて行った。表2の実施例は式(IV)のホモポリマーを用いて行った。式(III)のポリマーは125%のS値を有し、それゆえに中程度にスルホン化可能と分類され、一方、式(IV)のポリマーは180%のS値を有し、本発明によれば、容易にスルホン化可能とみなさ

(18)

れる。

Ｏ－フェニレン－ＣＯ単位のスルホン化度（一つの繰り返し単位のmol％を示すSEK）がゼロである実施例は、対照実験である。

表においては、以下の略語が使用されている：

No. は、実験番号であり；

DTは、℃で表される、溶解温度であり；

Dtは、分で表される、溶解時間であり；

PCは、重量％で表される、ポリマー濃度であり；

RKは、SO₃の重量％で表される、オレウムの反応濃度であり；

RCは、H₂SO₄の重量％で表される、硫酸の反応濃度であり；

RTは、℃で表される、反応温度（スルホン化温度）であり；

Rtは、分で表される、反応時間であり；

DSは、一つの繰り返し単位のmol％で表される、スルホン化度であり；

SEEは、一つの繰り返し単位のmol％で表される、Ｏ－フェニレン－Ｏ単位のスルホン化度であり；

SEKは、一つの繰り返し単位のmol％で表される、Ｏ－フェニレン－ＣＯ単位のスルホン化度であり；

IVは、dl/g（濃H₂SO₄中、25℃で測定）で表される、固有粘度である。

(19)

表1：式(Ⅲ)のホモポリマー

No.	PC	DT	Dc	RC	RT	Rc	Dg	SEE	SEK	IV
1	6.7	60	60	98.5	80	0	32.3	31.0	1.3	0.86
2	6.7	60	60	98.5	80	30	53.1	47.8	5.3	0.84
3	6.7	60	60	98.5	80	60	71	62.9	8.1	0.84
4	6.7	60	60	98.5	80	90	82.7	73.4	9.3	0.80
5	6.7	60	60	98.5	80	120	88.5	49.3	9.2	0.80
6	6.7	60	60	98.5	80	150	94.0	83.9	10.1	0.76
7	6.7	60	60	98.5	80	210	100.6	90.0	10.6	0.73
8	6.7	60	60	98.5	80	240	102.1	92.1	10.0	0.72
9	6.7	60	60	98.5	60	0	29.0	29.0	0	0.87
10	6.7	60	60	98.5	60	30	33.7	33.7	0	0.87
11	6.7	60	60	98.5	60	60	38.8	38.8	0	0.86
12	6.7	60	60	98.5	60	90	42.3	42.3	0	0.84
13	6.7	60	60	98.5	60	120	44.9	44.9	0	0.81
14	6.7	60	60	98.5	60	150	48.2	48.2	0	0.79
15	6.7	60	60	98.5	60	210	53.1	53.1	0	0.77
16	6.7	60	60	98.5	60	240	55.8	54.8	1.0	0.72
17	6.7	60	60	98.5	90	0	20.5	20.5	0	0.83
18	6.7	60	60	98.5	90	30	33.1	30.8	2.3	0.82
19	6.7	60	60	98.5	90	60	48.0	43.2	4.8	0.79
20	6.7	60	60	98.5	90	90	58.4	51.6	6.8	0.74
21	6.7	60	60	98.5	90	120	66.7	58.1	8.6	0.70
22	6.7	60	60	98.5	90	150	74.6	65.0	9.6	0.65
23	6.7	60	60	98.5	90	210	85.7	73.9	11.8	0.61
24	6.7	60	60	98.5	90	240	90.0	77.0	13.0	0.59
25	6.7	60	60	98.5	100	0	19.5	19.5	0	0.80
26	6.7	60	60	98.5	100	30	43.4	39.1	4.3	0.78
27	6.7	60	60	98.5	100	60	74.3	64.7	9.6	0.74
28	6.7	60	60	98.5	100	90	87.7	72.8	14.9	0.71

(20)

No.	PC	DT	De	RC	RT	Rt	DS	SEE	SEE	IV
29	6.7	60	60	98.5	100	120	96.5	83.0	13.5	0.68
30	6.7	60	60	98.5	100	150	103.2	86.7	16.5	0.63
31	6.7	60	60	98.5	100	210	11.8	93.5	18.3	0.59
32	6.7	60	60	98.5	100	240	115.2	95.3	19.9	0.55
33	6.7	60	60	90.0	80	0	37.7	37.7	0	0.86
34	6.7	60	60	90.0	80	30	38.2	38.2	0	0.86
35	6.7	60	60	90.0	80	60	38.7	38.7	0	0.83
36	6.7	60	60	90.0	80	90	39.2	39.2	0	0.82
37	6.7	60	60	90.0	80	120	39.7	39.7	0	0.81
38	6.7	60	60	90.0	80	150	41.6	41.6	0	0.79
39	6.7	60	60	90.0	80	210	44.3	44.3	0	0.76
40	6.7	60	60	90.0	80	240	45.7	45.7	0	0.75
41	6.7	60	60	99.0	80	0	30.4	29.4	1.0	0.85
42	6.7	60	60	99.0	80	30	48.2	43.3	4.9	0.84
43	6.7	60	60	99.0	80	60	68.3	59.9	8.4	0.81
44	6.7	60	60	99.0	80	90	82.0	73.9	8.1	0.79
45	6.7	60	60	99.0	80	120	88.9	76.1	12.8	0.77
46	6.7	60	60	99.0	80	150	93.9	83.0	10.9	0.73
47	6.7	60	60	99.0	80	210	99.5	84.6	14.9	0.70
48	6.7	60	60	99.0	80	240	101.8	86.5	15.3	0.68
49	6.7	60	60	95.2	80	0	25.4	25.4	0	0.85
50	6.7	60	60	95.2	80	30	29.4	29.4	0	0.85
51	6.7	60	60	95.2	80	60	32.8	32.8	0	0.85
52	6.7	60	60	95.2	80	90	35.4	35.4	0	0.84
53	6.7	60	60	95.2	80	120	38.2	38.2	0	0.84
54	6.7	60	60	95.2	80	150	41.0	41	0	0.80
55	6.7	60	60	95.2	80	210	45.1	46.1	0	0.79
56	6.7	60	60	95.2	80	240	48.4	48.4	0	0.76

(21)

表2：式(IV)のホモポリマー

No.	PC	DT	Dt	RC	RT	Rt	DS	SEK	SRK	IV
1	6.7	60	60	95	60	0	27.2	27.2	0	0.93
2	6.7	60	60	95	60	30	32.4	32.4	0	0.93
3	6.7	60	60	95	60	60	35.7	35.7	0	0.92
4	6.7	60	60	95	60	90	39.1	39.1	0	0.90
5	6.7	60	60	95	60	120	42.5	42.5	0	0.87
6	6.7	60	60	95	60	180	49.3	49.3	0	0.86
7	6.7	60	60	95	60	240	54.8	54.0	0.8	0.86
8	6.7	60	60	95	60	300	59.1	58.1	1.0	0.85
9	6.7	60	60	95	60	360	63.6	62.5	1.1	0.85
10	6.7	60	60	97	70	0	34.3	33.0	1.3	0.88
11	6.7	60	60	97	70	30	59.7	53.2	6.5	0.87
12	6.7	60	60	97	70	60	72.1	63.8	8.3	0.86
13	6.7	60	60	97	70	90	82.2	72.7	9.5	0.84
14	6.7	60	60	97	70	120	89.4	79.9	9.5	0.82
15	6.7	60	60	97	70	150	101.5	89.3	12.2	0.79
16	6.7	60	60	97	70	180	110.2	96.2	14.0	0.75
17	6.7	60	60	97	70	240	116.3	100	16.3	0.74
18	6.7	60	60	97	70	300	122.7	100	22.7	0.73
19	6.7	60	60	98	90	0	31.2	29.1	1.1	0.84
20	6.7	60	60	98	90	30	103.9	89.5	14.4	0.80
21	6.7	60	60	98	90	60	119.8	97.8	22.0	0.78
22	6.7	60	60	98	90	90	128.5	100	28.5	0.72
23	6.7	60	60	98	90	120	140.2	100	40.2	0.70
24	6.7	60	60	98	90	150	145.2	100	45.2	0.68
25	6.7	60	60	98	90	225	148.7	100	48.7	0.65
26	6.7	60	60	98	60	0	32.5	31.7	0.8	0.87
27	6.7	60	60	98	60	30	55.4	49.9	5.5	0.87

(22)

No.	PC	DT	Dc	RC	RT	Rt	DS	SEE	SEK	IV
28	6.7	60	60	98	60	60	68.1	60.5	7.6	0.86
29	6.7	60	60	98	60	90	79.5	72.6	6.9	0.84
30	6.7	60	60	98	60	120	89.2	80.8	8.4	0.83
31	6.7	60	60	98	60	150	96.5	86.5	10.0	0.78
32	6.7	60	60	98	60	180	102.1	93.9	8.2	0.75
33	6.7	60	60	98	60	240	110.6	96.5	14.1	0.72
34	6.7	60	60	98	60	300	121.8	100	21.8	0.70
35	6.7	60	60	95	90	0	35.5	35.5	0	0.85
36	6.7	60	60	95	90	30	58.2	50.1	8.1	0.85
37	6.7	60	60	95	90	60	82.3	73.4	8.9	0.84
38	6.7	60	60	95	90	90	95.7	86.5	9.2	0.81
39	6.7	60	60	95	90	120	105.1	97.6	7.5	0.79
40	6.7	60	60	95	90	150	115.3	98.5	16.8	0.76
41	6.7	60	60	95	90	180	120.7	100	20.7	0.76
42	6.7	60	60	95	90	240	132.4	100	32.4	0.73
43	6.7	60	60	95	90	300	135.8	100	35.8	0.72

(23)

表3：式(V)のホモポリマー

No.	PC	DT	Dt	RR	RT	Rt	SEN	SEK	DS	IV
1	6.7	50	60	0.4	60	0	0	2.3	2.3	0.92
2	6.7	50	60	0.4	60	30	0	8.7	8.7	0.91
3	6.7	50	60	0.4	60	60	0	14.0	14.0	0.88
4	6.7	50	60	0.4	60	90	0	17.2	17.2	0.84
5	6.7	50	60	0.4	60	120	0	20.2	20.2	0.85
6	6.7	50	60	0.4	60	150	0	23.5	23.5	0.81
7	6.7	50	60	0.7	50	0	0	3.7	3.7	1.00
8	6.7	50	60	0.7	50	30	0	7.0	7.0	0.97
9	6.7	50	60	0.7	50	60	0	11.1	11.1	0.92
10	6.7	50	60	0.7	50	120	0	17.8	17.8	0.90
11	6.7	50	60	0.7	50	180	0	22.1	22.1	0.88
12	6.7	50	60	0.7	50	240	0	26.0	26.0	0.85
13	6.7	50	60	0.7	50	360	0	31.5	31.5	0.82
14	6.7	50	60	0.7	50	460	0	38.2	38.2	0.75
15	6.7	50	60	0.7	50	525	0	41.0	41.0	0.73
16	6.7	50	60	0.7	70	0	0	2.7	2.7	0.95
17	6.7	50	60	0.7	70	60	0	40.2	40.2	0.78
18	6.7	50	60	0.7	70	120	0	62.3	62.3	0.72
19	6.7	50	60	0.7	70	180	0	75.2	75.2	0.61
20	6.7	50	60	0.7	70	240	0	84.2	84.2	0.59
21	6.7	50	60	0.7	70	320	0	92.0	92.0	0.56
22	6.7	50	60	0.1	50	0	0	1.2	1.2	1.03
23	6.7	50	60	0.1	50	60	0	2.1	2.1	0.98
24	6.7	50	60	0.1	50	120	0	4.1	4.1	0.93
25	6.7	50	60	0.1	50	180	0	5.7	5.7	0.90

No.	PC	DT	Dt	RR	RT	Rt	SEN	SEK	DS	IV
26	6.7	50	60	0.1	50	240	0	7.3	7.3	0.88
27	6.7	50	60	0.1	50	300	0	9.1	9.1	0.89
28	6.7	50	60	0.1	50	435	0	12.9	12.9	0.85
29	6.7	50	60	0.1	70	0	0	2.5	2.5	0.90
30	6.7	50	60	0.1	70	30	0	14.9	14.9	0.88
31	6.7	50	60	0.1	70	60	0	17.7	17.7	0.86
32	6.7	50	60	0.1	70	120	0	21.2	21.2	0.83
33	6.7	50	60	0.1	70	180	0	23.4	23.4	0.78
34	6.7	50	60	0.1	70	330	0	31.9	31.9	0.73
35	6.7	50	60	0.1	70	390	0	35.2	35.2	0.71

(24)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G65/48 H01M10/40		Int. nat. Application No PCT/EP 96/01177
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 575 807 (HOECHST) 29 December 1993 see page 6, line 38 - line 50; claims 4-14 see page 4, line 35 - line 45 see page 6, line 25 - line 38	1-30
Y	see page 4, line 1-8 ---	6-19
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-013709 XP002003196 & JP.A.63 291 920 (SUMITOMO) see abstract ---	1-5, 20-30
Y	EP,A,0 041 780 (ICI) 16 December 1981 see page 1, line 18 - line 21 ---	6-19
Y	EP,A,0 008 895 (ICI) 19 March 1980 see page 1, line 25 - line 30 -----	6-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 May 1996		Date of mailing of the international search report 11. 07. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5111 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Devriese, K

(25)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 In International Application No
 PCT/EP 96/01177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-575807	29-12-93	CA-A- 2098159	12-12-93
		JP-A- 6049202	22-02-94
		US-A- 5362836	08-11-94

EP-A-41780	16-12-81	JP-C- 1593051	14-12-90
		JP-B- 2016335	16-04-90
		JP-A- 57025328	10-02-82
		US-A- 4419486	06-12-83

EP-A-8895	19-03-80	EP-A,B 0008894	19-03-80
		EP-A,B 0029633	03-06-81
		JP-C- 1512209	09-08-89
		JP-A- 55036296	13-03-80
		JP-B- 63051174	13-10-88
		JP-C- 1390886	23-07-87
		JP-A- 55048222	05-04-80
		JP-B- 61036781	20-08-86
		JP-C- 1650209	30-03-92
		JP-B- 3012094	19-02-91
		JP-A- 62089730	24-04-87
		JP-C- 1584173	22-10-90
		JP-A- 59074128	26-04-84
		JP-B- 62028169	18-06-87
		JP-C- 1594860	27-12-90
		JP-B- 2017571	20-04-90
		JP-A- 61043630	03-03-86
		SE-A- 7808919	25-02-79
		US-A- 4273903	16-06-81
		US-A- 4268650	19-05-81

(26)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B

(31) 優先権主張番号 1 9 5 4 8 4 2 3. 1
(32) 優先日 1995年12月22日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(31) 優先権主張番号 1 9 6 1 0 3 0 3. 7
(32) 優先日 1996年3月18日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, US
(72) 発明者 シュネラー, アルノルト
ドイツ連邦共和国デー64409 メッセル,
ベルリナー・シュトラッセ 37
(72) 発明者 ヴィッテラー, ヘルムート
ドイツ連邦共和国デー65929 フランク
フルト・アム・マイン, ヨハネスアレー
12